

УД 538.915

© 1992

ПАРАМЕТРИЗАЦИЯ ИЗ ПЕРВЫХ ПРИНЦИПОВ МОДЕЛИ СИЛЬНОЙ СВЯЗИ ДЛЯ РАСЧЕТОВ ЭЛЕКТРОННОЙ СТРУКТУРЫ В РЕАЛЬНОМ ПРОСТРАНСТВЕ

*О. Ю. Концевой, О. Н. Мрясов, А. И. Лихтенштейн,
В. А. Губанов*

Рассмотрены методические вопросы построения параметризации модели сильной связи с использованием экранированного ЛМТО базиса, позволяющей реализовать расчеты электронной структуры в реальном пространстве. Показана необходимость учета непарных взаимодействий как на этапе вычисления экранированных структурных констант, так и на этапе построения гамильтониана. Обсуждены преимущества описанной схемы параметризации по сравнению с параметризацией по Харрисону. На примере немагнитного ОЦК Fe и высокотемпературного сверхпроводника $TiBa_2CuO_3$ показана возможность расчета электронной структуры в реальном пространстве без существенной потери точности по сравнению с зонным методом ЛМТО.

Заметный прогресс в развитии теоретических методов исследований электронного строения и свойств различных материалов был достигнут в последнее десятилетие благодаря развитию теории функционала плотности (ФП) [1, 2] в сочетании с численными методами расчета электронной структуры (ЭС) [3-5].

Среди методов расчета ЭС, основанных на первых принципах, наиболее распространены следующие: 1) полнопотенциальный метод линейаризованных присоединенных плоских волн (ПЛППВ) [3], 2) метод линейаризованных «muffin-tin» орбиталей (ЛМТО) [4], 3) метод дискретного варьирования (ДВМ) [5]. Метод ПЛППВ с успехом использовался для расчетов ЭС кристаллов, поверхностей, тонких пленок. Метод позволяет наиболее точно рассчитывать полную энергию, а следовательно, и свойства, выражающиеся через нее. Однако ПЛППВ, будучи одним из зонных методов, использует теорему Блоха, что ограничивает область его применимости системами с дальним порядком. Этот недостаток в полной мере присущ и методу ЛМТО, однако его численная экономичность позволяет расширить область применения за счет расчетов с использованием сверхъячеек. В рамках метода ЛМТО реализовано также решение примесной задачи [4] с использованием формализма функций Грина. Однако метод ЛМТО-функций Грина также ограничен и позволяет рассматривать лишь одиночные примеси и дефекты. В отличие от двух указанных зонных методов метод ДВМ [5] предоставляет возможность работы в реальном пространстве и не требует наличия трансляционной инвариантности. Однако значительные затраты вычислительных ресурсов ограничивают число атомов, включаемых в расчет, 20—30 атомами. Это существенно затрудняет применение данного метода для теоретического исследования материалов со сложными дефектами, структурным беспорядком.

В последнее время значительно возрос интерес к исследованиям материалов со специфическими особенностями ближнего и дальнего порядка: модулированные структуры и сверхструктуры, кластерные материалы, кристаллы со сложными агрегатами дефектов, аморфные материалы. Однако перечисленные недостатки первопринципных методов ПЛППВ, ЛМТО, ДВМ не позволяют проводить систематические теоретические исследования этих материалов. С другой стороны, широко используется так называемая полуэмпирическая модель сильной связи (ПМСС) [6-8]. Данная модель может быть разрешена в реальном пространстве, если использовать, например, рекурсионный метод [6], что позволяет снять ограничения, присущие зонным методикам.

Однако ПМСС содержит ряд в общем случае необоснованных допущений: во-первых, предполагается, что электронные взаимодействия могут быть описаны в парном приближении; во-вторых, для межорбитальных матричных элементов используется обратная степенная зависимость от расстояния; в-третьих, ПМСС требует привлечения дополнительной информации в виде экспериментальных данных [8]. Серьезное обсуждение приближений модели сильной связи и соотношение ее с подходом ФП даны в [9]. В этой связи представляет интерес развитие методов, сочетающих преимущества модели сильной связи — отсутствие требований трансляционной инвариантности и возможность проведения расчетов в реальном пространстве — с преимуществами теоретически строгого и последовательного подхода ФП.

Одним из путей реализации подобной схемы является построение гамильтониана сильной связи по результатам зонных расчетов. Этот путь представляется достаточно последовательным, так как позволяет получать параметры модели сильной связи за счет контролируемых приближений. Наиболее привлекательной в численном отношении представляется методика построения гамильтониана СС на базе метода ЛМТО [10-12].

Целью данной работы являются рассмотрение методических вопросов построения гамильтониана ЛМТО — сильной связи (ЛМТО—СС) и использование его для расчетов электронной структуры в реальном пространстве, сравнение с результатами расчетов электронной структуры зонным методом ЛМТО.

В первом разделе статьи кратко излагается формализм ЛМТО—СС, обсуждаются приближения, использованные при построении гамильтониана ЛМТО—СС. Особое внимание уделяется методическим аспектам вычисления экранированных структурных констант для соединений с произвольной структурой в реальном пространстве. Обсуждается возможность учета тройных и более высокого порядка вкладов в параметры гамильтониана типа сильной связи. Во втором разделе приводятся результаты расчетов электронной структуры немагнитного ОЦК Fe и $TiBa_2CuO_5$ в реальном пространстве в рамках обсуждаемой параметризации рекурсионным методом Хайдока. Приводится сравнение ряда электронных характеристик с результатами расчетов зонным методом ЛМТО и методом сильной связи в параметризации Харрисона.

Исходящая из первых принципов параметризация модели сильной связи в экранированном ЛМТО
б а з и с е

Гамильтониан модели сильной связи

$$H = \sum_i \langle i | \varepsilon_i | i \rangle + \sum_{ij} \langle i | t_{ij} | j \rangle \quad (1)$$

предполагает ограниченный в пространстве характер взаимодействий. Допускается, что достаточно учитывать взаимодействия в пределах двух первых сфер ближайшего окружения ($|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j| \leq r_2$, где r_2 — радиус второй сферы; далее

будем пользоваться сокращенными обозначениями $|i-j| \leq 2$, где i, j — узельные индексы). Существенным недостатком модели является парное приближение, согласно которому межэлектронные взаимодействия описываются двухцентровыми интегралами перекрытия t_{ij} . Другим серьезным недостатком является однозначная функциональная зависимость $t_{ij}(r)$ от междузельного расстояния $r = |r_i - r_j|$. В наиболее часто используемой параметризации интегралы перекрытия выражаются с помощью интерполяционной схемы Слэтера—Костера [13] через межорбитальные матричные элементы $V_{ll'm}$, где l, l' — орбитальные индексы, m — индекс симметрии (σ, π или δ). Матричные элементы могут быть вычислены по Харрисону [8]

$$V_{ll'm}(r) = \eta_{ll'm} \left(\frac{\hbar^2}{m} \right) r_d^{-2} \left(\frac{r_d}{r} \right)^k, \quad (2)$$

где $\eta_{ll'm}$ — параметры, r_d — характеристическое расстояние,

$$k = \begin{cases} 2 & \text{для } s-s, s-p \text{ и } s-d \text{ матричных элементов,} \\ 7/2 & \text{для } s-d \text{ и } p-d \text{ матричных элементов,} \\ 5 & \text{для } d-d \text{ матричных элементов.} \end{cases}$$

В выборе параметров $\eta_{ll'm}$ и собственных энергий ϵ_l существует большая неопределенность; обычно они подбираются таким образом, чтобы результаты расчетов соответствовали экспериментальным данным или результатам зонных расчетов. Перечисленные допущения значительно снижают возможности модели в описании электронной структуры и свойств широкого круга систем. Однако в работах [10–12] предложен принципиально иной подход, позволяющий получить гамильтониан типа (1) в рамках приближений ФП, используя компактный набор базисных ЛМТО-функций.

В методе ЛМТО-атомы в кристаллической решетке окружаются сферами Вигнера—Зейтца. Допускается, что межсферное пространство не влияет существенно на электронное строение кристалла (приближение, наилучшим образом выполняющееся для плотноупакованных структур). Кинетическая энергия в межсферном пространстве полагается равной нулю (приближение атомных сфер (ПАС)). Стандартный метод ЛМТО [4] строится в базисе волновых функций $|\chi_{iL}^0\rangle^\infty$, содержащем регулярные $|J_{iL}^0\rangle$ и нерегулярные $|K_{iL}^0\rangle$ решения уравнения Лапласа (уравнение Шредингера для межсферного пространства в ПАС трансформируется в уравнение Лапласа) и решения уравнения Шредингера внутри атомной сферы $|\varphi_{iL}^0\rangle$, где i — узельный, $L=(l, m)$ — орбитальный индексы,

$$|\chi^0\rangle^\infty = |\varphi^0\rangle - |J^0\rangle [P - S^0] |\chi^0\rangle. \quad (3)$$

В обозначениях работы [10] $|\chi^0\rangle, |J^0\rangle, |K^0\rangle$ — векторы-столбцы из функций χ_{iL}^0, J_{iL}^0 и K_{iL}^0 , центрированных на узлах решетки в пределах атомной сферы, а $|\chi^0\rangle^\infty, |J^0\rangle^\infty, |K^0\rangle^\infty$ — во всем кристалле (включая межсферное пространство); P и S^0 — потенциальная функция и структурные константы метода ЛМТО. В описанном базисном наборе $|\chi^0\rangle^\infty$ — задача вычисления одноэлектронного спектра сводится к решению секулярного уравнения

$$\det \|E - H\| = 0 \quad (4)$$

с матрицей гамильтониана ЛМТО $H^{(2)}$, полученного при разложении $|\varphi^0\rangle$ в ряд до членов второго порядка $(E - E_0)^2$ с центром разложения E_0 [4]

$$H_{iL, jL'}^{(2)} = C_{iL, jL'} \delta_{iL, jL'} + \Delta_{iL}^{1/2} [S^0 (1 - \gamma S^0)^{-1}]_{iL, jL'} \Delta_{jL'}^{1/2}, \quad (5)$$

где S^0 — структурные константы, зависящие только от расположения узлов решетки; Δ , C , γ — потенциальные параметры метода ЛМТО. С помощью Δ , C , γ описываются свойства сферических рассеивателей [4].

В работах [10-12] предложен модифицированный базис с экранированными хвостами K^α , J^α базисных функций

$$|J^\alpha\rangle = |J^0\rangle - \alpha |K^0\rangle \quad (6)$$

при условии, что для $|K^\alpha\rangle^\infty$ выполняется разложение, аналогичное разложению

$$|K^0\rangle^\infty = |K^0\rangle - |J^0\rangle S^0 \quad (7)$$

для неэкранированного базисного набора [10]

$$|K^\alpha\rangle^\infty = |K^0\rangle - |J^\alpha\rangle S^\alpha, \quad (8)$$

задающее преобразование структурных констант

$$S^\alpha = S^0 (1 - \alpha S^0)^{-1} \quad (9)$$

и определяющее следующее выражение для $|K^\alpha\rangle^\infty$:

$$|K_i^\alpha\rangle^\infty = |K_i^0\rangle^\infty (1 + \alpha S_{ij}^\alpha). \quad (10)$$

Поскольку $|K_i^\alpha\rangle^\infty$ по смыслу — электростатический потенциал i -го узла во всем пространстве, αS_{ij}^α можно интерпретировать как экранирующий заряд соседних узлов, обеспечивающий затухание поля i -й сферы. Исходя из преобразований (8)–(10), строим экранированный базисный набор $|K_i^\alpha\rangle^\infty$, в котором можно получить матрицу гамильтониана $H^{(1)}$, аналогичного (4), но используя разложение волновой функции по энергии до членов первого порядка $E - E$, [10-12].

$$H_{iL, jL'}^{(1)\alpha} = E_{\nu iL} \delta_{ij} \delta_{LL'} + h_{iL, jL'}^\alpha, \quad (11)$$

$$h_{iL, jL'}^\alpha = (c_{iL}^\alpha - E_{\nu iL}) \delta_{ij} \delta_{LL'} + (d_{iL}^\alpha)^{1/2} S_{iL, jL'}^\alpha (d_{jL'}^\alpha)^{1/2}, \quad (12)$$

где c^α , d^α — потенциальные параметры с учетом преобразований (6), (10).

Гамильтониан $H^{(1)}$ в отличие от $H^{(2)}$ может быть сделан короткодействующим путем выбора параметра экранирования α . В работах [11, 12] подобраны значения $\alpha_l = \{0.3485, 0.05303, 0.010714\}$ для $l=s, p, d$, которые позволяют учитывать взаимодействия только с первой и второй сферами ближайшего окружения, т. е. обеспечивают выполнение условия $|i-j| \leq 2$. Таким образом, гамильтониан $H^{(1)}$ по структуре подобен гамильтониану модели СС (1). Интегралы перекрытия t_{ij} , согласно (12), пропорциональны S_{ij}^α , остальные параметры d^α , c^α — диагональные по узельным индексам матрицы.

В работах [11, 12] получена также аналитическая аппроксимация для экранированных структурных констант в представлении Слэтера—Костера

$$S_{i'l'm}^\alpha(r) \approx \tilde{S} z^{-p} \exp[-z^q], \quad (13)$$

где $z = \lambda r/w$; r — межатомное расстояние; w — средний радиус атомной сферы; λ , p , q , \tilde{S} — константы. Эта экспоненциально-степенная зависимость существенно отличается от степенной зависимости (2), используемой в ПМСС [8], но сохраняет парный характер S_{ij}^α . Однако аппроксимация (13) является приближением и дает хорошие результаты лишь для простых плотноупакованных структур ОЦК, ГЦК и ПК. Остановимся более подробно на технике вычисления экранированных структурных констант для произвольных структур.

а) Экранированные структурные константы для произвольного атомного упорядочения. Для произ-

вольных структур, не являющихся в общем случае плотноупакованными, аппроксимация (13) не дает удовлетворительных результатов. В этом случае существуют два принципиальных подхода к расчету экранированных структурных констант. Первый — это обращение матрицы канонических структурных констант S^0 в реальном пространстве [14]

$$S^\alpha = S^0(1 - \alpha S^0)^{-1} = \alpha^{-1}[(\alpha^{-1} - S^0)^{-1} - \alpha] \alpha^{-1}. \quad (14)$$

Однако для разупорядоченных структур выполнение операции обращения становится практически трудновыполнимой задачей. Другим подходом является итерационное решение уравнения Дайсона

$$S_{iL, jL'}^\alpha = S_{iL, jL'}^0 + \sum_k \sum_{L''} S_{iL, kL''}^0 \alpha_{kL''} S_{kL'', jL'}^\alpha, \quad (15)$$

где в качестве первого приближения принимается (13). Структурные константы, полученные по (15), оставаясь парными по форме, позволяют учитывать локальное окружение каждого атома, что приводит к более точному описанию особенностей структуры.

На рис. 1 показана зависимость экранированных структурных констант $S_{iL, jL'}^\alpha$ для случая $L=L'=s$ от относительного расстояния r/w между атомами i и j для плотноупакованных структур ПК, ГЦК и ОЦК (а) и для тетрагональной открытой структуры сверхпроводника $TlBa_2CuO_5$ [15] (б). Сплошные линии — зависимости, рассчитанные по (13); точки — уточненные значения, полученные с помощью итерационной процедуры решения уравнения (15) до сходимости с точностью 10^{-4} . Для улучшения сходимости итерационного процесса была использована двухпараметрическая схема смешива-

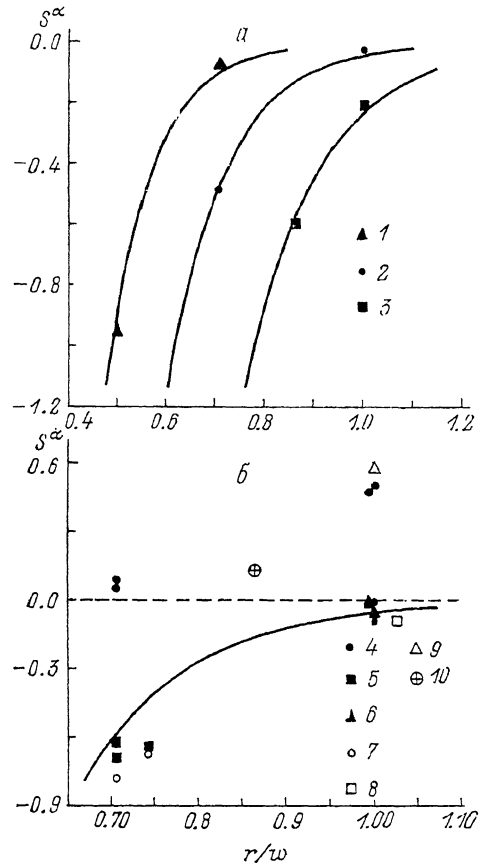


Рис. 1. Зависимость экранированных структурных констант от относительного расстояния между атомами, а — для плотноупакованных структур ПК (1), ГЦК (2), ОЦК (3), б — для структуры $TlBa_2CuO_5$ (4—10).

4 — O—O, 5 — Ba—O, 6 — Ba—Ba, 7 — Tl—O, 8 — Tl—Ba, 9 — Cu—Cu, 10 — Cu—Ba. Сплошные линии — аппроксимация (13); точки — значения, полученные с помощью итерационного решения уравнения (15).

ния Чебышева [16]. Как видно из этого рисунка, для плотноупакованных структур аппроксимация (13) дает значения, весьма близкие к истинным, тогда как для сложной неплотноупакованной структуры соединения $TlBa_2CuO_5$ различие между аппроксимацией и точными значениями велико; в ряде случаев она не дает даже верного знака S_α . Более того, для S^α одного и того же расстояния r/w для различных пар i и j значения экранированных структурных констант могут значительно отличаться, что говорит об отсутствии для сложных систем

однозначной зависимости интегралов перекрывания от расстояния и о решающем влиянии локального окружения на их величину. Используемая итерационная процедура для решения уравнения (15) позволяет корректно учесть симметрию ближнего окружения.

б) Парный характер взаимодействий в модели сильной связи и аппроксимация ЛМТО—СС. Следующим принципиальным вопросом является возможность корректного описания взаимодействий в кристалле путем парной аппроксимации (1). Формальный ответ в рамках рассматриваемого подхода можно получить с помощью соотношения,

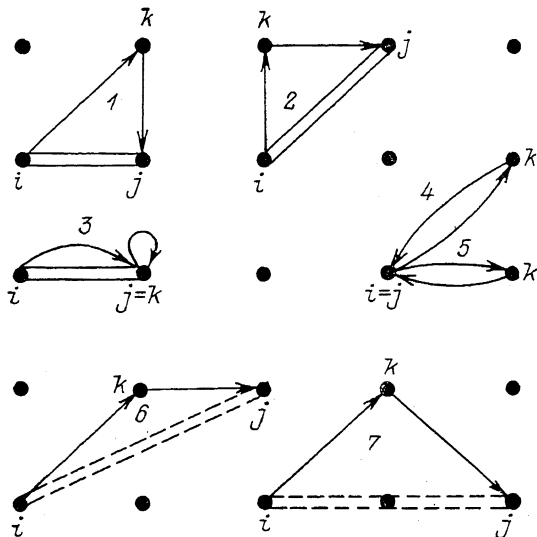


Рис. 2. Схематическое изображение возможных тройных взаимодействий, учитываемых в выражении (16), сохраняющих (взаимодействия 1—5) и не сохраняющих (взаимодействия 6—7) короткодействие гамильтониана.

связывающего гамильтониан стандартного ЛМТО $H^{(2)}$ с гамильтонианом ЛМТО—СС $H^{(1)}$ [10, 11].

$$H^{(2)} = E_c + h^{\alpha} (1 + \sigma^{\alpha} h^{\alpha})^{-1} = H^{(1)} - h^{\alpha} \sigma^{\alpha} h^{\alpha} + h^{\alpha} \sigma^{\alpha} h^{\alpha} \sigma^{\alpha} h^{\alpha} - \dots, \quad (16)$$

где σ^{α} — потенциальный параметр, производный от d^{α} , α , c^{α} . Однако гамильтониан $H^{(2)}$ имеет дальнедействующий характер. Тем не менее в ряду (16) могут быть подряды, которые сохраняют короткодействие. Рассмотрим возможность учета второго члена в ряду (16)

$$H_{ij}^{(2)} \cong H_{ij}^{(1)} - \sum_k h_{ik}^{\alpha} \sigma_k^{\alpha} h_{kj}^{\alpha}. \quad (17)$$

На рис. 2 схематически на двумерной модели кристалла показан ряд возможных тройных взаимодействий $i-k-j$, дающих вклад в сумму

$$\sum_k h_{ik}^{\alpha} \sigma_k^{\alpha} h_{kj}^{\alpha}.$$

Наряду с взаимодействиями типа 1—5, удовлетворяющими условию $|i-j| \leq 2$, возникают также вклады типа 6, 7, приводящие к $2 < |i-j| \leq 4$. В силу близкого к экспоненциальному характера зависимости h^{α} от рас-

стояния основной вклад в сумму (17) вносят взаимодействия типа 2, 3 и 5, в которых $|i-k| \leq 1$ и $|k-j| \leq 1$. Поэтому, учитывая, что вклады $h^2 \alpha^2 h^2$ являются поправками второго порядка малости, для сохранения короткодействия гамильтониана $H^{(2)}$ взаимодействия типа 6 и 7 можно в сумму (17) не включать.

Таким образом, в рамках рассматриваемой модели удается в парных интегралах перекрывания учесть многочастичные взаимодействия. Учет следующих членов ряда (16) позволяет включить взаимодействия более высоких порядков, однако в этом, как правило, нет необходимости в силу подавляющего вклада первых двух членов в ряду (16).

Параметризация ЛМТО—СС для расчетов электронной структуры в реальном пространстве

Наиболее привлекательным результатом предыдущего раздела является возможность параметризации модели сильной связи в рамках приближений теории функционала плотности за счет использования компактного набора базисных функций и ряда удобных преобразований (14), (16). Мы использовали этот результат для расчетов ЭС кристаллов в реальном пространстве, в качестве первого шага для построения методов расчета ЭС систем с нарушениями трансляционной инвариантности.

В нашей работе использован рекурсионный метод Хайдока [6] для расчета ЭС в реальном пространстве. Плотность электронных состояний $n(E)$ выражается через мнимую часть одноузельной функции Грина $G_{00}(E)$

$$n(E) = -1/\pi \operatorname{Im} G_{00}(E). \quad (18)$$

Метод Хайдока основан на вычислении G_{00} в виде непрерывной цепной дроби

$$G_{00}(E) = \frac{1}{E - a_0 - \frac{b_1^2}{E - a_1 - \frac{b_2^2}{E - a_2 - \dots}}}. \quad (19)$$

Коэффициенты $\{a_n, b_n\}$ цепной дроби вычисляются в процессе построения ортогонального базисного набора $|u_n\rangle$

$$b_{n+1}|u_{n+1}\rangle = H|u_n\rangle - a_n|u_n\rangle - b_n|u_{n-1}\rangle, \quad (20)$$

приводящего матрицу гамильтониана к тридиагональному виду. Суммирование цепной дроби (19) осуществлялось с использованием многозонного терминатора, описанного в [17]. Процедура (20) выполнялась на кластере, содержащем 1000 атомов с числом уровней рекурсии 30. Положение уровня Ферми и моменты плотности состояний вычислялись путем интегрирования по квадратурам Гаусса [18].

Для сравнения описываемой параметризации и параметризации по Харрисону в табл. 1 приведены значения межорбитальных матричных элементов $V_{lm'm}$ для первых двух сфер взаимодействия; для параметризации по Харрисону собственные энергии были взяты из [19]. Для описываемой методики матричные элементы были получены путем обратного преобразования гамильтониана $H^{(1)}$ (11) из представления (lm) в $(l'm')$ -представление Слэтера—Костера. В обоих случаях использовалось значение среднего радиуса атомной сферы $w = 2.662$ а. е. Наиболее существенным отличием двух способов параметризации является существенно более быстрое уменьшение матричных элементов с расстоянием в случае параметризации ЛМТО—СС. Другим ярким качественным отличием двух схем является появление неоднозначности функциональной

зависимости матричных элементов от расстояния, что является результатом учета ближнего окружения за счет выполнения процедуры (15).

На рис. 3 представлены результаты расчетов плотности состояний (ПС) немагнитного ОЦК железа в параметризации Харрисона (а) с использованием

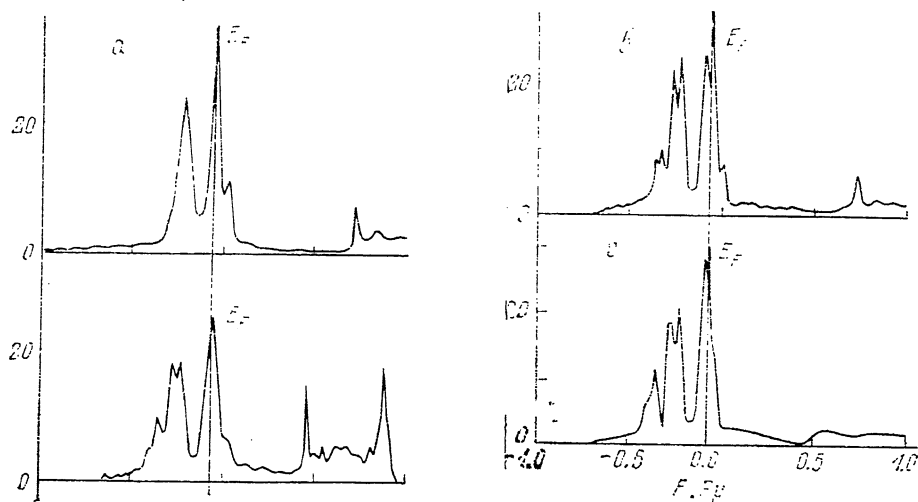


Рис. 3. Плотность состояний немагнитного ОЦК железа, рассчитанная с использованием ПМСС в параметризации по Харрисону (а), параметризации ЛМТО—СС с гамильтонианом $H^{(1)}$ (б) и $H^{(2)}$ (в), метода ЛМТО (в).

параметризации ЛМТО—СС с гамильтонианами $H^{(1)}$ и $H^{(2)}$ (б, в). Для сравнения на рис. 3, а приведена ПС, полученная с помощью зонного расчета методом ЛМТО. Структура ПС, полученной с использованием обеих параметризаций, показывает довольно хорошее соответствие с расчетом ЛМТО. Однако по срав-

Таблица 1

Сравнение межорбитальных матричных элементов V_{lm} (Ry) и собственных энергий ϵ_l (Ry) для ОЦК Fe, рассчитанных с использованием параметризации по Харрисону [8] и параметризации ЛМТО—СС с гамильтонианом $H^{(1)}$

lm	Харрисон		ЛМТО—СС	
	1 сосед	2 сосед	1 сосед	2 сосед
$ss\sigma$	-0.12777	-0.09583	-0.09581	-0.03279
$sp\sigma$	0.16793	0.12595	0.12350	0.04557
$sd\sigma$	-0.05291	-0.03198	-0.08548	-0.03630
$pp\sigma$	0.29570	0.22178	0.16073	0.06355
$pp\pi$	-0.07393	-0.05544	-0.02434	-0.00341
$pd\sigma$	-0.04940	-0.02986	-0.11330	-0.05038
$pd\pi$	0.02277	0.01376	0,03218	0.00521
$dd\sigma$	-0.04976	-0.02424	-0.08625	-0.03945
$dd\pi$	0.02688	0.01309	0.04239	0.00814
$dd\delta$	0	0	-0.00594*	0.00026*
			-0.00279**	-0.00097**
ϵ_s	0.40426		0.20431	
ϵ_p	0.98191		0.53809	
ϵ_d	-0.11463		-0.07606*	
			-0.10771**	

* Для взаимодействий между орбиталями d_{xy} , d_{yz} , d_{zx} ; ** Для остальных $d-d$ -взаимодействий.

нению с параметризацией по Харрисону параметризация ЛМТО—СС позволяет воспроизвести более тонкую структуру ПС, что связано с перечисленными выше особенностями. Существенно, что согласно описываемой параметризации с результатами зонного расчета достигнуто за счет последовательных и контролируемых приближений, а в случае параметризации по Харрисону является

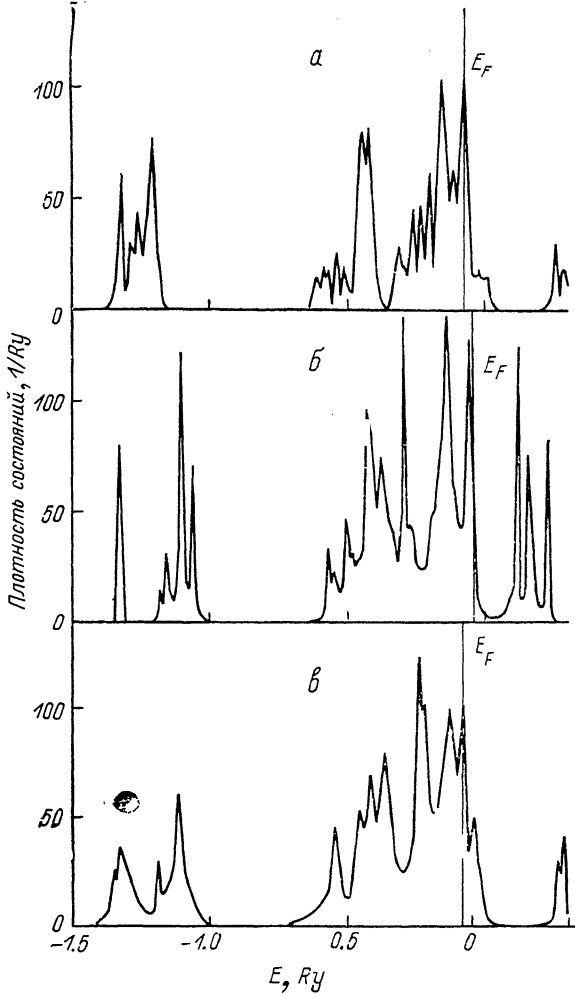


Рис. 4. Плотность состояний высокотемпературного сверхпроводника $TlBa_2CuO_5$, рассчитанная с использованием метода ЛМТО (а) и параметризации ЛМТО—СС с гамильтонианом $H^{(1)}$ (б) и $H^{(2)}$ (в).

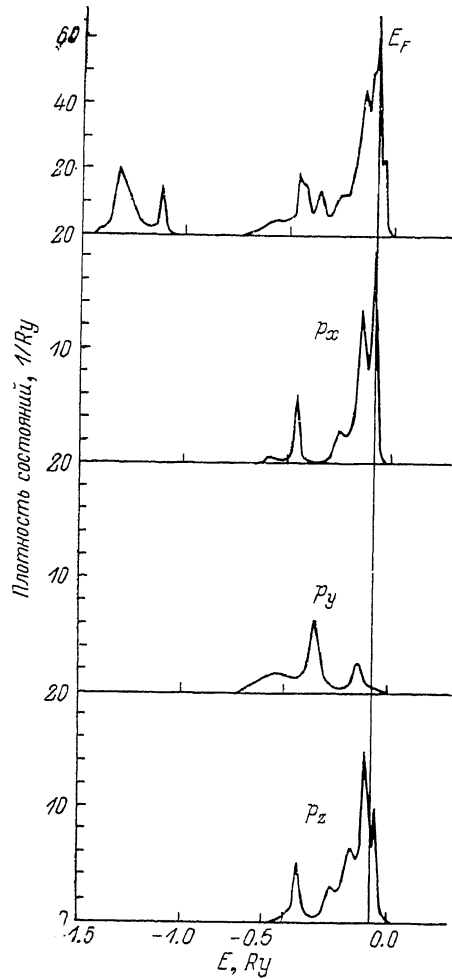


Рис. 5. Плотность состояний кислорода O(1) [15], парциальные вклады состояний p_x , p_y , p_z .

результатом привлечения дополнительной экспериментальной информации и достаточно произвольного подбора параметров модели. Рассматриваемая методика позволяет корректно описать заполненные состояния как в случае использования гамильтониана $H^{(1)}$, так и в случае использования $H^{(2)}$. Об этом говорят также результаты расчетов заселенностей и энергии Ферми (табл. 2). Учет тройных взаимодействий при построении гамильтониана $H^{(2)}$ (17) позволяет корректно описать также незаполненные состояния (рис. 3, в).

Особенно затруднено использование полуэмпирической параметризации для соединений со сложной кристаллической структурой и большим числом неэквивалентных атомов. На рис. 4, 5 представлены результаты расчетов с использованием описываемой параметризации плотности состояний высокотемпературного сверхпроводника $TiBa_2CuO_3$ [15], имеющего сложную открытую структуру, большое число гибридных зон, значительный вклад кислородных состояний на уровне Ферми. Все это делает $TiBa_2CuO_3$ объектом, сложным для

Таблица 2

Энергии Ферми E_F и заселенности s -, p - и d -состояний в немагнитном ОЦК железе, рассчитанные стандартным методом ЛМТО, с использованием параметризации по Харрисону и параметризации ЛМТО—СС с гамильтонианами $H^{(1)}$ и $H^{(2)}$

Метод	E_F, Ry	Заселенность состояний		
		s	p	d
ЛМТО	-0.080	0.662	0.798	6.540
Харрисон	-0.057	0.570	0.855	6.575
ЛМТО—СС с $H^{(1)}$	-0.061	0.669	0.807	6.524
ЛМТО—СС с $H^{(2)}$	-0.079	0.650	0.798	6.552

расчетов в рамках простых моделей сильной связи. На рис. 4 приведена полная плотность состояний, рассчитанная методом ЛМТО (а) и рекурсионным методом с гамильтонианами $H^{(1)}$ (б) и $H^{(2)}$ (в). Плотность состояний, полученная с использованием гамильтониана $H^{(1)}$, заметно отличается от рассчитанной методом ЛМТО; недостаточно точно определяются уровень Ферми E_F и плотность состояний на уровне Ферми; некорректно описываются состояния, расположенные выше E_F . Причиной является наличие большого числа зон с сильной гибридизацией, что отражается в существенно больших значениях потенциального параметра σ^α по сравнению с Fe (табл. 3). Учет старших членов

Таблица 3

Потенциальные параметры σ^α для немагнитного ОЦК железа и соединения $TiBa_2CuO_3$

Орбитали	$\sigma^\alpha, 1/Ry$						
	Fe	Ti	Ba	Cu	O(1)	O(2)	O(3)
s	-0.47	0.0	-8.03	-0.20	2.09	1.88	1.65
p	-0.57	-1.12	-2.01	-0.31	1.27	1.27	1.26
d	0.66	—	—	2.37	—	—	—

ряда (16) при построении гамильтониана $H^{(2)}$ позволяет существенно более корректно описать как заполненные, так и пустые состояния. Сравнивая данный результат с расчетом ЭС Fe, можно сделать вывод о том, что учет старших членов ряда (16) заметно влияет на ЭС в случае, когда значения потенциального параметра σ^α по абсолютной величине существенно больше единицы. В этом случае поправки типа $h^\alpha \sigma^\alpha h^\alpha$ относительно велики и их исключение из ряда (16) приводит к большим погрешностям в описании ЭС.

На рис. 5 приведены полная плотность состояний и парциальные вклады p -состояний для кислорода O (1), расположенного в медно-кислородных плоскостях в структуре $TiBa_2CuO_3$ и дающего основной вклад в состояния, распо-

ложенные вблизи уровня Ферми. Плотности состояний для парциальных вкладов ρ_x , ρ_y , ρ_z существенно различаются. В силу низкой симметрии ближайшего окружения корректный учет локальной структуры за счет реализации процедуры (15) приводит к снятию вырождения p -состояний и более точному их описанию.

Рассматриваемый метод параметризации модели сильной связи содержит контролируемые приближения к стандартному методу ЛМТО, хорошо себя зарекомендовавшему для расчетов электронной структуры и свойств веществ различных классов. Параметризация содержит следующие основные этапы: во-первых, преобразование структурных констант (15) для произвольного атомного упорядочения; во-вторых, корректный учет в разложении (16) наиболее существенных вкладов, сохраняющих короткодействие. Эффективная реализация преобразований (15) и (16) позволяет корректно учесть особенности симметрии ближайшего окружения и включить непарные вклады в рассматриваемую модель, без существенной потери точности сохранить короткодействующий характер интегралов перекрывания в экранированном ЛМТО базисе [12]. Это подтверждается неплохим согласием с результатами зонных расчетов методом ЛМТО. Описываемая параметризация позволяет отказаться от предположений о виде аналитической зависимости интегралов перекрывания от межатомного расстояния и не содержит эмпирических параметров.

Список литературы

- [1] Radjagopal A. K., Callaway J. // Phys. Rev. B. 1973. V. 7. N 5. P. 1912—1919.
- [2] Barth U., Hedin L. // J. Phys. C. 1972. V. 5. N 13. P. 1629—1642.
- [3] Wimmer E., Krakauer H., Weinert M., Freeman A. J. // Phys. Rev. B. 1981. V. 24. N 2. P. 864—876.
- [4] Gunnarsson O., Jepsen O., Andersen O. K. // Phys. Rev. B. 1983. V. 27. N 12. P. 7144—7168.
- [5] Ellis D. E. // Handbook on the Physics and Chemistry of Actinides. N. Y., Elsevier, 1985. P. 1.
- [6] Haydock R. // Solid State Physics. N. Y., Academic, 1980. V. 35. P. 216—294.
- [7] Sutton A. P., Finnis M. W., Pettifor D. G., Ohta Y. // J. Phys. C. 1988. V. 21. N 1. P. 35—66.
- [8] Харрисон У. Электронная структура и свойства твердых тел. М., 1983. Т. 1. 382 с.
- [9] Foulkes W. M. C., Haydock R. // Phys. Rev. B. 1989. V. 39. N 17. P. 12520—12536.
- [10] Andersen O. K., Jepsen O. // Phys. Rev. Lett. 1984. V. 53. N 27. P. 2571—2576.
- [11] Andersen O. K., Pawlowska Z., Jepsen O. // Phys. Rev. B. 1986. V. 34. N 8. P. 5253—5269.
- [12] Andersen O. K., Jepsen O., Glötzel D. // Highlights of condensed matter theory / Ed. F. Bassani, F. Fumi and M. Tosi. Amsterdam, North-Holland, 1985. P. 59—176.
- [13] Slater J. C., Koster G. F. // Phys. Rev. B. 1954. V. 94. N 6. P. 1498—1524.
- [14] Sob M., Jepsen O., Andersen O. K. // Z. Phys. Chem. Neue Folge. 1988. V. 157. P. 515—520.
- [15] Liang J., Zhang J., Huang J., Xie S., Che G., Cheng X. // Science in China. 1989. V. 32. N 7. P. 826—835.
- [16] Akai H., Dederichs P. H. // J. Phys. C. 1985. V. 18. N 12. P. 2455—2460.
- [17] Nex C. M. M. // Comp. Phys. Comm. 1984. V. 34. P. 101—122.
- [18] Nex C. M. M. // J. Phys. A. 1978. V. 11. N 4. P. 653—663.
- [19] Cornwell J. F., Hum D. M., Wong K. G. // Phys. Lett. A. 1968. V. 26. N 1. P. 365—374.

Институт химии
УрО РАН
Екатеринбург

Поступило в Редакцию
30 ноября 1990 г.
В окончательной редакции
31 сентября 1991 г.